

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-124904

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 2/08
210/16

識別記号

MBB
MJN

庁内整理番号

7107-4J
8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法

⑯ 特 願 平1-54330

⑰ 出 願 平1(1989)3月7日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)3月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-55767

㉑ 昭63(1988)7月4日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-166097

㉔ 発 明 者 山 下 敏 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉕ 発 明 者 岡 良 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉖ 発 明 者 大 脇 真 文 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉗ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉘ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンおよび α -オレフィン、またはエチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体をスラリ一重合法により製造するに際し、分散剤として

(a) ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、またはそれらの塩、

(b) ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、またはその塩もしくはそのエステル、および

(c) ポリアルキル(メタ)アクリレート、から選ばれた少なくとも1種を、共重合体100重量部に対して0.005~5重量部存在させることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法。

(2) エチレンおよび α -オレフィン、またはエチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンから

なる共重合体をスラリ一重合法で製造するに際し、前記スラリ一重合媒体100重量部に対し、分散剤として、ポリスチレン換算数平均分子量が500~30,000である、

(A) エチレンおよび炭素数3~12の α -オレフィンの少なくとも1種類からなる共重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0~20重量%付与させた未変性または変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、

(B) 炭素数3~12のオレフィンの少なくとも1種類からなる(共)重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0~20重量%付与させた未変性または変性オレフィン(共)重合体、

(C) エチレン、炭素数3~12の α -オレフィンの少なくとも1種類および非共役ジエンからなる共重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0~20重量%付与させた未変性または変性エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体、の少なくとも1種を、0.015~5重量部存在させることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン

共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくはスラリー重合法によりエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するのに好適な製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、エチレンと α -オレフィンを有機アルミニウム化合物および遷移金属化合物からなる配位錯体触媒、いわゆるチグラナクター触媒を用いて溶液重合法またはスラリー重合法により共重合させることは公知である。

溶液重合法は、モノマーおよび触媒を低圧で溶剤に均一に溶解させて行うため、重合コントロールが容易であること、また重合後の重合体が溶剤に溶解して存在するため、その移送性に優れることなどから広く用いられている。しかし、結晶性が高い重合体は、溶媒に完全溶解できないため、溶液重合法で製造することは困難であった。

エネルギーが必要であり、また連鎖移動剤を多量に必要とするため、十分な分子量調節が不可能になる。

さらに種々の分散剤の添加が提案されているが、触媒活性の低下、重合体の物性の低下等が発生し、問題がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記問題を解決し、触媒活性を低下させず、かつ重合体の付着を減少させて安定なスラリー重合を可能にするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の第1は、エチレンおよび α -オレフィン、またはエチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体をスラリー重合法により製造するに際し、分散剤として(a)ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、またはそれらの塩、

これに対してスラリー重合法は、重合物を溶剤に溶解させず、スラリー状で存在させるため、広い範囲での重合体の製造が可能であり、また該スラリーの粘度を低くおさえられるため、重合体の濃度を上げることも可能である。また重合媒体として単量体を用いれば、溶剤の回収をする必要がなく有利である。しかし、スラリー重合法においては、反応器、配管等内部での重合体の付着が激しく、重合体の物性低下、ゲルの発生、反応器および配管の閉塞等を招き、工業的重合工程の開発上、大きな障害となっている。

スラリー重合における重合物の付着防止が種々行われており、例えば特開昭60-94412号公報には反応器にポリシロキサンを貼付して付着を防止することが示されているが、該ポリシロキサンにはスラリー粒子間の付着防止には効果がなく、スラリー重合における付着の根本的解決には至っていない。また、スラリー粒子を安定化させるために重合温度を -1.0°C 以下に下げることが提案されているが、低温を維持するために余分の

(b)ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、またはその塩もしくはそのエステル、および(c)ポリアルキル(メタ)アクリレートから選ばれた少なくとも1種(以下、分散剤(1)という)を、共重合体100重量部に対して0.005~5重量部存在させることを特徴とする。

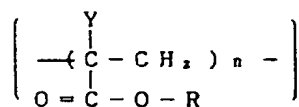
本発明の第2は、エチレンおよび α -オレフィン、またはエチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンからなる共重合体をスラリー重合法で製造するに際し、前記スラリー重合媒体100重量部に対し、分散剤として、ポリスチレン換算数平均分子量が500~30,000である(A)エチレンおよび炭素数3~12の α -オレフィンの少なくとも1種類からなる共重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0~20重量%付与させた未変性または変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、(B)炭素数3~12のオレフィンの少なくとも1種類からなる(共)重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0~20重量%付与させた未変性または変性オレフィン

(共)重合体、ならびに(C)エチレン、炭素数3～12の α -オレフィンの少なくとも1種類および非共役ジエンからなる共重合体に、極性基を有する化合物またはモノマーを0～20重量%付与させた未変性または変性エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体の少なくとも1種(以下、分散剤(Ⅱ)という)を、0.015～5重量部存在させることを特徴とする。

本発明に用いられる α -オレフィンとしては、炭素数3～12の α -オレフィンが好ましく、具体的にはプロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1などが挙げられ、中でもプロピレン、1-ブテンが特に好ましい。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

本発明に用いられる非共役ジエンとしては、アルケニル・ノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類などが挙げられるが、これらのうち特に5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンが好ましい。

本発明に用いられる分散剤(Ⅰ)は、下記の化




(ただし、Rはアルキル基、YはHまたはCH₃)、

前記(a)および(b)における化合物の分子量には特に制限はないが、重合媒体に可溶な方が添加量に対する分散効果が向上するため、nは10～1000の範囲が好ましい。またアルキル基中の炭素数は3から20、特に5～15が好ましい。炭素数3未満では極性基の影響が強すぎて触媒活性への低下を招き易く、また重合体への吸着力が弱く十分な分散効果が得られないことがあり、また炭素数が20を超えると炭素鎖同志の相互作用が強くなって極性基の静電力が弱まり、静電反発力に基づく分散効果が十分に得られないことがある。

また(c)における化合物の分子量にも特に制限はないが、重合媒体への溶解性の点からnは10～1000の範囲が好ましい。またアルキル基の炭素数は3～20、特に5～15が好ましい。炭素数が3未満ではカルボキシル基の極性が強く作用

化合物であり、これらの化合物から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

(a)ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート(R-O-(C₂H₄O)_n-SO₃H、ただし、Rはアルキル基)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート(R--O-(C₂H₄O)_n-SO₃H、ただし、Rはアルキル基)、またはそれらのアンモニウム、Na、K、Ca等の塩。具体的には第一工業薬品社製商品名ハイテノールN8、ナイテノールN17、ハイテノール08、ハイテノール12、ハイテノール18などがある。

(b)ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸(R-O-(C₂H₄O)_n-PO₃H₂、ただし、Rはアルキル基)またはそのアンモニウム、K、Na、Ca等の塩もしくはそのエステル。具体的には第一工業薬品社製商品名ブライサーフA212E、ブライサーフA207H、ブライサーフA210G、ブライサーフA217Eなどがある。

(c)ポリアルキル(メタ)アクリレート

するため触媒活性が低下し易く、また重合体への吸着力が弱くなり十分な分散効果が得られないことがあり、また炭素数が20を超えるとエステル部の炭化水素鎖同志が相互作用して分散剤同志の結合が強くなり、重合体の分散効果が低下することがある。

上記分散剤(Ⅰ)は、重合中であればいつ添加してもよいが、重合開始前に重合媒体に添加するのが好ましい。また分散剤(Ⅰ)の添加量は、触媒の重合能力によって決定され、その範囲は生成重合体100重量部に対して0.005～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。添加量が0.005重量部未満では重合体を十分に分散安定化させることができず、また5重量部を超えると重合体の物性上、分散剤の影響が無視できなくなり問題が発生する。

本発明に用いられる分散剤(Ⅱ)は、ポリスチレン換算数平均分子量が500～30,000である前記した(A)、(B)および(C)の未変性または変性(共)重合体から選ばれた少なくとも1種

類が用いられる。

前記(A) 未変性または変性エチレン・ α -オレフィン共重合体のエチレン含量には特に制限はないが、好ましいエチレン含量の範囲は10~90重量%である。この範囲外では重合媒体中での均一分散性が悪く、必要以上に分散剤が必要になり好ましくない。また該共重合体に用いられる α -オレフィンの炭素数は3~12である。炭素数が12を超えると目的の共重合体の製造が困難である。なお未変性または変性付与に用いる共重合体の製造方法には制限はなく、エチレン・プロピレン共重合体またはポリイソブレンを水添した物が好ましく用いられる。市販品としては例えばルーカントHC-40(三井石油化学社製商品名)を用いることができる。

前記(B) 未変性または変性オレフィン(共)重合体に用いられるオレフィンは炭素数が3~12であればよく、特に α -オレフィンを用いる必要はない。オレフィンの炭素数が12を超えると目的のオレフィン(共)重合体を得られない。また

未変性または変性付与に用いるオレフィン(共)重合体の立体規則性の有無および製造方法には何ら制限はなく、ポリブテン(n-ブチレンおよびイソブチレンの共重合体)が好ましく用いられ、市販品としては例えばニッサンポリビス200SH(日本油脂社製商品名)を用いることができる。

前記(C) 未変性または変性エチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体に用いられるエチレン含量には特に制限はないが、好ましいエチレン含量の範囲は10~90重量%の範囲である。この範囲外では重合媒体中での均一分散性が悪く、必要以上に分散剤が必要になり好ましくない。また該共重合体に用いられる α -オレフィンの炭素数は3~12である。炭素数が12を超えると目的のエチレン・オレフィン共重合体の製造が困難である。さらにジエンの含量はヨウ素価で2~30が好ましい。ヨウ素価が低すぎると極性モノマーまたは極性化合物の付加反応が困難になり、また高すぎるとゲル化が激しく目的の分散剤が得られないことがある。未変性または変性付与に用いる共

重合体としては、エチレンとプロピレンと5-エチリデン-2-ノルボルネン、エチレンと1-ブテンと5-エチリデン-2-ノルボルネン、プロピレンと1-ブテンと5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの共重合体好ましく用いられる。

また前記(A)、(B)および(C)の未変性または変性(共)重合体において極性モノマーのグラフト量または極性化合物の付加量は、(共)重合体に対して0~20重量%である。グラフト量または付加量が20重量%を超えると極性が強すぎるために触媒活性に影響する。またこの際用いられる極性化合物としてはスルホン基を有する化合物、また極性モノマーとしてはアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。(共)重合体の変性は、(共)重合体の二重結合部分を直接スルホン化するか、過酸化物を用いて付加反応させ、主鎖に極性モノマーを付与するなど公知の方法で行うことができる。

また本発明の分散剤(II)のポリスチレン換算数平均分子量は500~30,000の範囲のも

のが用いられるが、前記(A)および(B)における共重合体のポリスチレン換算数平均分子量の好ましい範囲は、500~10,000であり、前記(C)における共重合体のポリスチレン換算数平均分子量の好ましい範囲は、1,000~20,000である。ポリスチレン換算数平均分子量が500未満の共重合体では分散剤としての機能がなく、単に溶剤としての効果しか得られずスラリー粒子の表面間の付着が生ずる。また前記(C)におけるポリスチレン換算数平均分子量が500未満では極性モノマーによる変性が十分に行えない。またポリスチレン換算数平均分子量が30,000を超えると共重合体の粘度が高くなり、移送するのに加熱や大量の希釈溶剤が必要となり、さらに重合媒体への溶解性も著しく低下し、十分な付着防止効果が得られない。

本発明の分散剤(II)の添加量は、スラリー重合媒体100重量部に対し、0.015~5重量部、好ましくは0.05~3重量部である。分散剤の添加量が0.015重量部未満ではスラリー状の重合

体を分散安定化させることはできず、また5重量部を超えると分散剤の生成重合体からの除去が困難になり、製品の物性上、分散剤の影響が無視できなくなる。

本発明の分散剤は、前記含有量の範囲で用いることにより生成した重合物の反応触媒と未反応モノマーからの分離、触媒の活性、触媒残渣の除去および重合体の乾燥・造粒成形等を行うに当たり何ら支障を来すことはない。

また分散剤〔Ⅱ〕を調整する媒体は、分散剤を溶解する炭化水素であれば制限はなく、例えばトルエン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。これらは単独または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

さらに本発明の分散剤〔Ⅱ〕は、スラリー重合媒体に一部溶解するため、重合媒体で洗浄することによって分散剤の除去ができ、また分散剤を含有した重合媒体を脱水処理し、重合媒体と分散剤とを一緒に再利用することもできる。

本発明によるエチレン・ α -オレフィン共重合

体の製造は、次のようなスラリー重合法で行うことができる。

スラリー重合の重合触媒には、周期律表第Ⅳ族およびⅤ族の遷移金属化合物、例えばバナジウム化合物、チタン化合物等と、有機アルミニウム化合物とを組み合わせたチグラナークター触媒が用いられる。

前記バナジウム化合物としては、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、バナジウムトリアセチルアセトナート、オキシバナジウムアセチルアセトナート、オキシ三塩化バナジウムとアルコールとの反応生成物、バナジン酸トリエトキシド、バナジン酸トリ-*n*-ブトキシド、バナジン酸ジ-*n*-ブトキシモノクロライド、バナジン酸エトキシドクロライド等が挙げられる。これらのうちでは、オキシ三塩化バナジウムとアルコールとの反応生成物、オキシ三塩化バナジウムおよびオキシバナジウムジアセチルアセトナートが好ましい。また前記チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン等が挙げられる。これらのバ

ナジウム化合物およびチタン化合物は、単独または2種以上混合して用いられ、また必要に応じてマグネシウム化合物または珪素化合物成分に担持したものを使用することができる。

前記有機アルミニウム化合物としては、一般式 $R' m Al X_{3-m}$ (ただし、 R' は炭素数1~15の炭化水素基、 X はハロゲンを意味し、 m は $0 \leq m \leq 3$ である) で表される化合物が用いられる。具体的には、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブromaid、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド等のジアルキルアルミニウムモノハライド；エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブromaid、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、*n*-ブチルアルミニウムセスキブromaid等のアルキルアルミニウムセスキハライドが挙げられ、これらの化合物のうちジエチルアルミニウムモノクロライドおよび

エチルアルミニウムセスキクロライドが特に好ましい。

これらの有機アルミニウム化合物の使用量は、例えばバナジウム化合物1モル当り1~100モル、特に2~30モルが好ましい。なお必要に応じて活性向上剤、触媒変性剤などを添加することもできる。

スラリー重合法は、連結式でも回分式でもよい。連結式の場合は分散剤を重合媒体と共に、また回分式の場合は分散剤を一括して重合反応槽へ仕込むのが好ましい。重合温度は、通常-50~100℃で、好ましくは-20~60℃である。反応器は単一、または複数個を直列もしくは並列に連結したものが用いられ、温度コントロールは外部冷却または溶媒モノマーの蒸発潜熱を利用して行うことができる。

スラリー重合に使用される重合体の貧溶媒としては、重合単量体、メチレンジクロライド、メチレンジブromaid、エチルクロライドおよびそれらの混合物等があるが、これらのうち重合単量体、

特にプロピレン、ブテン-1が好ましい。

また必要に応じて重合体に対して良溶媒であるトルエン、シクロヘキサンなどを少量添加することもできる。その添加量は全単量体100重合部に対して0~40重合部の範囲が好ましい。

重合体の分子量は、前記触媒組成比、触媒量、触媒種および重合温度によってコントロールされる。さらに分子量調節剤(例えば水素、ジエチル亜鉛等)を用いて行うこともできる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。
実施例1

3ℓのオートクレーブに攪拌羽根、ガス吸込管、温度計、圧力計ならびに添加剤および触媒供給管を取り付け、十分に窒素で置換して乾燥した。このオートクレーブに乾燥したプロピレンを液体で1.6ℓ入れ、ガス吹き込み管を通じてオートクレーブ内の圧力が14.5 kg/cm²Gとなるように、乾燥したエチレンと水素を通気した。水素の通気量はエチレンの1/10モルに保ち、オートクレー

ブの温度は外部ジャケットにより20℃に保った。十分に、攪拌しながらブライサーF A 212 E (分散剤(付着防止剤)第一工業薬品社製 ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、炭素数12)を0.2 g、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)3.0ミリモルおよびオキシバナジウムアルキルアセチネート(VO(AcAc))0.05ミリモルを供給し、重合中圧力を14.5 kg/cm²G、温度を20℃にコントロールして共重合を開始した。重合開始から30分後にエチレンと水素の供給を停止し、メタノール100 mlを添加して重合反応を停止した。次に少量の老化防止剤を加え、十分に攪拌を行った後、別の圧力容器に内容物を移送してエチレンプロピレン水素を抜き、スチレンストリッピングを行い乾燥し、5.2 gの共重合体を得た。そのうち3ℓオートクレーブ内の攪拌羽根および内壁への共重合体の付着はわずか5 gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例2

A. バナジウム触媒の調製

十分乾燥したフラスコを窒素置換し、乾燥、脱気したトルエン50 ml入れ、さらにVOCl₃を3.4ミリモル加え、十分に攪拌した。次に乾燥したn-ブタノールを51ミリモル徐々に加えると同時に30℃に保ちながら窒素でバブリングして発生する塩化水素を取り除いた(以下、この触媒を「CV触媒」と略する)。

B. 共重合

実施例1と同様の3ℓオートクレーブにプロピレンを1.6ℓ入れ、オートクレーブ内の圧力が12.0 kg/cm²Gになるように、乾燥したエチレンと水素を通気した。水素の通気量は、エチレンの1/30モルに保った。オートクレーブの温度は外部ジャケットにより20℃とし、十分に攪拌しながら5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)10.2 g、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)4.5ミリモル、上記調製したCV触媒をVOCl₃として0.34ミリモル、さらにブライサーF A 212 E 0.1 gを加え、共重合を開

始した。その後は、実施例1と同様に処理した。得られた共重合体は5.4 gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内の内壁、羽根への付着はわずか3 gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例3

実施例1において、付着防止剤として、ブライサーF A 212 Eの代わりにハイテノールN 8(第一工業薬品社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩 炭素数8)を用いた以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた共重合体は5.0 gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内に付着した共重合体は、わずか4 gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例4

実施例1において、付着防止剤としてポリアルキルメタクリレート

$$\left[\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{---} \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$$

(分子量13500)を用いた以外は実施例1と

同様に重合を行った。得られた共重合体は55gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内に付着した共重合体はわずか5gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。


実施例5

実施例2において、付着防止剤として実施例4で使用したポリアルキルメタクリレートを用いた以外は実施例2と同様に重合を行った。得られた共重合体は54gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内に付着した共重合体はわずか4gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例6

A. バナジウム触媒の調製

十分乾燥したフラスコを窒素置換し、乾燥、脱気したn-ヘキサン50モル入れ、さらに焼成した二酸化珪素(SiO_2)20g、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)20ミリモルを入れ、十分に攪拌した。次に三塩化オキシバナジウム(VOCl_3)を8ミリモル徐々に加え、同

ブ内の圧力が31.5kg/cm²Gになるように、乾燥したエチレンと水素を通気した。水素の通気量はエチレンの1/25モルに保った。オートクレーブの温度は50℃に保ち、十分に攪拌しながらブライサーフA212E0.1g、TSL-8178(- $\text{Si}(\text{H})(\text{OC}_2\text{H}_5)$)、東芝シリコン社製)0.417ミリモル、 MgCl_2 担持Ti触媒0.025ミリモルおよびトリイソブチルアルミニウム(TIBAC)2.5ミリモルをこの順に供給し、共重合を開始した。その後は実施例1と同様に処理した。得られた共重合体は60gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内に付着した共重合体はわずか4gであった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例8

実施例1において、プロピレンの代わりにブテン-1を用いた以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた共重合体は45gあり、その分析値を第1表に示した。3ℓオートクレーブ内に付着した共重合体はわずか4gであった。

時に20℃を保ちながら3時間攪拌を続けた(以下、この触媒を「SV触媒」と略する)。

B. 共重合

実施例1と同様の3ℓオートクレーブに1.6ℓのプロピレンを入れ、オートクレーブ内の圧力が18.5kg/cm²Gになるように、乾燥したエチレンおよび水素を通気した。水素の通気量は、エチレンの1/25モルに保った。オートクレーブの温度を30℃に保ち、十分に攪拌しながら実施例4で使用したポリアルキルメタクリレート0.05g、ジエチルアルミニウムクロライド1ミリモルおよびSV触媒0.04ミリモルを加え、共重合を開始した。その後は実施例1と同様の処理を行った。得られた共重合体は60gであった。そのうち3ℓオートクレーブ内には共重合体の付着は全く認められなかった。得られた共重合体の分析値を第1表に示した。

実施例7

実施例1と同様の3ℓオートクレーブにプロピレン1.6ℓを入れ、通気管を通じてオートクレー

比較例1

実施例1において、付着防止剤ブライサーフA212Eを添加しない以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた共重合体は56gであった。3ℓオートクレーブ内には共重合体48gの付着が認められた。その分析値を第1表に示した。

比較例2

実施例1において、付着防止剤ブライサーフA212Eを3.0g添加した以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた共重合体は30gであった。3ℓオートクレーブ内には共重合体の付着は認められなかったが、重合活性が低下して収率が悪くなった。その分析値を第1表に示した。

比較例3

実施例2において、付着防止剤ブライサーフA212Eを添加しない以外は実施例2と同様に重合を行った。得られた共重合体は48gであった。3ℓオートクレーブ内には共重合体23gの付着が認められた。その分析値を第1表に示した。

比較例4

気したトルエン50ml入れ、さらにVOC ℓ 、を3.4ミリモル加え、十分に攪拌した。次に乾燥したn-ブタノールを51ミリモル徐々に加え、と同時に30℃に保ちながら窒素でバブリングして発生する塩化水素を取り除いた(以下、この触媒を「CV触媒」と略す)。

(B) 共重合

実施例9と同様の3 ℓ オートクレーブにプロピレンを1.6 ℓ 入れ、オートクレーブ内の圧力が120kg/cm²Gになるように、乾燥したエチレンと水素を通気した。水素の通気量は、エチレンの1/30モルに保った。オートクレーブの温度は外部ジャケットにより20℃とし、十分に攪拌しながら5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)10.2g、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)4.5ミリモル、上記調製したCV触媒をVOC ℓ として0.34ミリモル、さらに分散剤としてポリブデン(日本油脂社製ニッサンポリビス200SH Mn=2200)を0.4gを加え、共重合を開始した。その後は、実施例9と

同様に処理した。得られた共重合体は54gであった。そのうち3 ℓ オートクレーブ内の内壁、羽根への付着は、ほとんど認められなかった。

実施例11

(A) 分散剤の調製

エチレン・プロピレン・ENB3元共重合体(プロピレン含量=55重量%、ヨウ素価=130、Mn=30,000)100重量部に対し、アルキルメタアクリレート(アルキル基=C₁₂H₂₅)5重量部およびパーブチルP(日本油脂社製)1重量部を10℃で24時間浸してから、直径55mm押し出し機(温度=200℃、回転数=300rpm)でグラフト重合させた。得られた変性EPDMのアルキルメタアクリレートの付加量は2重量%であった。

(B) 共重合

実施例9において、分散剤としてルーカントHC-40の代わりに上記で調製した変性EPDMを用いた以外は実施例9と同様に重合を行った。得られた共重合体は50gであった。そのうち3

ℓ オートクレーブ内に付着した共重合体は認められなかった。

実施例12

(A) 分散剤の調製

エチレン・プロピレン・ENB3元共重合体(プロピレン含量=55重量%、ヨウ素価=130、Mn=30,000)100重量部に対し、5重量部の二酸化イオウを1,4-ジオキサン中で直接反応させた。供給したすべての二酸化イオウが付加反応し、付加率は4.75重量%であった。

(B) 共重合

実施例9において、分散剤としてルーカントHC-40の代わりに上記で調製した変性EPDMを用いた以外は実施例9と同様に重合を行った。得られた共重合体は46gであり、オートクレーブ内の共重合体に付着は認められなかった。

実施例13

実施例9と同様の3 ℓ オートクレーブにプロピレン1.6 ℓ を入れ、通気管を通じてオートクレーブ内の圧力が31.4kg/cm²Gになるように、乾燥

したエチレンと水素を通気した。水素の通気量はエチレンの1/25モルに保った。オートクレーブの温度は50℃に保ち、トリエトキシフェニルシラン(東芝シリコン社製)0.417ミリモル、MgC ℓ 、担持Ti触媒0.025ミリモルおよびトリイソブチルアルミニウム(TIBA)2.5ミリモルをこの順に供給し、共重合を開始した。その後は実施例1と同様に処理した。得られた共重合体は60gであり、オートクレーブ内の共重合体の付着は認められなかった。

比較例9

実施例9において、分散剤(付着防止剤)としてルーカントHC-40を添加しない以外は実施例9と同様に重合を行った。得られた共重合体は8gであり、オートクレーブ内には共重合体48gの付着が認められた。

比較例10

実施例10において、付着防止剤としてポリブテンを添加しない以外は実施例10と同様に重合を行った。得られた共重合体は25gであり、オ

ートクレープ内には共重合体23gの付着が認められた。

比較例11

実施例13において、付着防止剤としてルーカントHC-40を添加しない以外は実施例13と同様に重合を行った。得られた共重合体は20gであり、オートクレープ内には共重合体25gの付着が認められた。

比較例12、13、14

実施例9において、付着防止剤としてルーカントHC-40の代わりにPW-90（出光興産社製商品名 プロセスオイル Mw<200）、EP-02（日本合成ゴム社製商品名 プロビレン含量=26重量%、Mn=90,000）およびEP-24（日本合成ゴム社製商品名 プロビレン含量=43重量%、Mn=140,000、ヨウ素価=15）をそれぞれ用いた以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた共重合体の収量および付着量を第2表に示した。

以下余白

第2表

実施例	付着防止剤	添加量 重量%	C ₂ 含量 重量%	粘度 ML/100g	収量 g	収量 (%)
9	ルーカント HC-40	0.144	74.5	27.0	—	55 (0)
10	シリウス 200SH	0.025	62.0	94.0	27	54 (0)
11	745/745-1 + EPDM	0.144	75.0	29.0	—	50 (0)
12	スルキニ化 EPDM	0.144	74.0	28.0	—	46 (0)
13	ルーカント HC-40	0.144	55.0	58.5	—	56 (0)
比較例9	—	—	74.0	24.0	—	8 (48)
10	—	—	62.0	95.0	27	25 (23)
11	—	—	55.0	50.0	—	20 (25)
12	PW-90	0.144	73.0	25.0	—	30 (15)
13	EP-02	0.144	75.0	27.0	—	45 (27)
14	EP-24	0.144	74.0	20.5	—	25 (10)

* 添加量：重合体中の濃度で示した。
 ** 収量：34オートクレープより得られた量を示した。
 付着量：34オートクレープ内に付着した量を示した。

なお、第2表中の共重合体のエチレン含量、ヨウ素価およびポリスチレン換算数平均分子量は下記に示す方法で測定した。

（エチレン含量）

エチレン・ α -オレフィン共重合体をNMRを用いて組成比を求め、赤外分析で検量線を作成した。この検量線をもとにして各実施例で得られる共重合体の組成を求めた。

（ヨウ素価）

共重合体中の二重結合量を赤外分光法により測定し、ヨウ素価を求めた。

（ポリスチレン換算数平均分子量Mn）

「ゲルパーミッションクロマトグラフ」（竹内著 丸善株式会社刊行）に準じた方法で測定した。

（発明の効果）

本発明の方法によれば、触媒活性を低下させずに、かつ重合体の付着を少なくして安定なスラリー重合を行い、エチレン・ α -オレフィン共重合体を得ることができる。

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 川 北 武 長